

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10048805 A

(43) Date of publication of application: 20.02.98

(51) Int. Cl

G03F 1/08  
H01L 21/027

(21) Application number: 08200316

(22) Date of filing: 30.07.96

(71) Applicant: TOPPAN PRINTING CO LTD

(72) Inventor: OKUBO KINJI  
MATSUO TADASHI  
HARAGUCHI TAKASHI

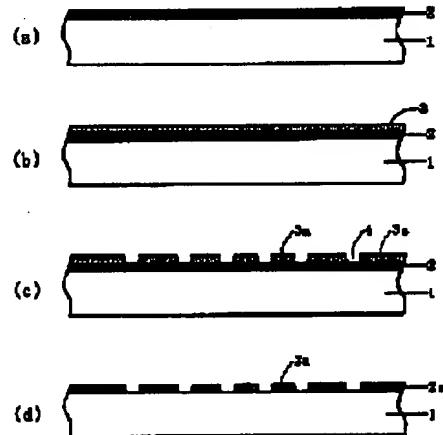
(54) HALFTONE PHASE SHIFT MASK BLANK AND  
HALFTONE PHASE SHIFT MASK

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain desired optical characteristics (such as phase difference and transmittance) with good reproducibility by incorporating a specified amt. of nitrogen atoms into a silicon carbide nitride film.

SOLUTION: A silicon carbide nitride film containing  $\leq 20\%$  nitrogen atoms in the film is produced on a transparent substrate 1 by reactive sputtering in a mixture gas of argon and nitrogen by using a target essentially comprising silicon carbide. Thus, a halftone phase shift mask blank is obtnd. Then a resist is applied on the shift mask blank by a spin coating machine to form an electron beam resist layer 3, on which a specified pattern is drawn by electron beams and developed to form a resist pattern 3a having an opening part 4. Then the halftone phase shift blank with the resist pattern 3a formed is patterned by dry etching. Then at last, the resist pattern 3a is peel-processed to obtain a halftone phase shift mask having a translucent pattern 2a of a silicon carbide nitride film.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-48805

(43)公開日 平成10年(1998)2月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 F 1/08  
H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 F 1/08  
H 0 1 L 21/30

A  
5 0 2 P  
5 2 8

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-200316

(22)出願日 平成8年(1996)7月30日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 大久保 鉄司

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 松尾 正

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 原口 崇

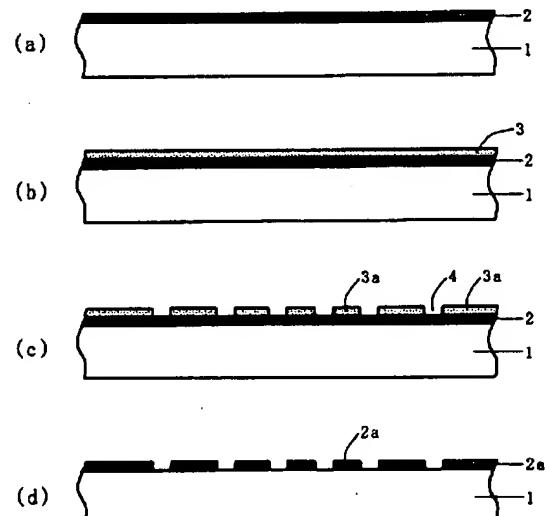
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54)【発明の名称】 ハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びハーフトーン型位相シフトマスク

(57)【要約】

【課題】半透明層を構成している炭窒化珪素膜の膜中の窒素原子の含有量を制御することにより、所望の光学特性(位相差、透過率)が再現性良く得られるようにして、高精度なパターン形成が可能なハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びマスクを提供することを目的とする。

【解決手段】透明基板1上の半透明層2が炭窒化珪素膜からなるハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、該炭窒化珪素膜2の膜中に窒素原子が少なくとも20%以上含まれていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板上の半透明層が炭窒化珪素膜からなるハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、該炭窒化珪素膜の膜中に窒素原子が少なくとも20%以上含まれていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項2】透明基板上に炭窒化珪素膜からなる半透明層をパターン化してなるハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、該炭窒化珪素膜の膜中に窒素原子が少なくとも20%以上含まれていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハーフトーン型位相シフトマスクに関し、特にパターンの解像力を向上させるハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びハーフトーン型位相シフトマスクの改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来のフォトマスクでは、微細なパターンの投影露光に際し、隣接したパターンはマスクの光透過部を通過した光が回折し、干渉し合うことによって、パターン境界部での光強度を強め合い、フォトレジストが感光して、ウェハー上に転写されたパターンが分離解像しないという問題が生じていた。この現象は露光波長に近い微細なパターンほどその傾向が強く、原理的には従来のフォトマスクと従来の露光光学系では光の波長以下の微細パターンを解像することは不可能であった。

【0003】そこで、隣接するパターンを透過する投影光の位相差を互いに180度とすることにより微細パターンの解像力を向上させるという、位相シフト技術を用いた位相シフトマスクが開発された。すなわち、隣接する開口部の片側に位相シフト部を設けることにより、透過光が回折し干渉し合う際、位相が反転しているために境界部の光強度は弱め合い、その結果転写パターンは分離解像する。この関係は焦点の前後でも成り立っているため、焦点が多少ずれても解像度は従来法よりも向上し、焦点裕度が改善される。

【0004】上記のような位相シフト法はIBMのLevensonらによって提唱され、特開昭58-173744号公報や特公昭62-50811号公報に記載されている。パターンを遮光層で形成する場合は、遮光パターンに隣接する開口部の片側に位相シフト部を設けて位相反転させるが、遮光層が完全な遮光性を持たず、かつ、この半透明層によって位相が反転される場合にも、同様な解像度向上効果が得られ、この場合は特に孤立パターンの解像度向上に有効である。

【0005】後者のような効果を与える位相シフトマスクを一般にハーフトーン型と称する。この技術には半透明膜と位相シフト層を積層する2層ハーフトーン型マスクと半透明層マスクに位相シフト効果も持たせる单層ハ

ーフトーン型マスクの2種類がある。

【0006】ハーフトーン型位相シフト技術は、例えば第38回春季応用物理学会予稿集第2分冊p535、29p-zc-3(1991)に述べられている。位相シフト効果を最大にするためには、位相シフト量を $180^\circ$ にすることが望ましい。このためには $d = \lambda / \{2(n-1)\}$ …(dは位相シフト部膜厚、λは露光波長、nは位相シフト部の屈折率)の関係が成り立つよう半透明層を形成すればよい。

【0007】図4(a)に従来のハーフトーン型位相シフトマスクブランク及び(b)には従来のハーフトーン型位相シフトマスクを示した。図4(a)は透明基板11の上に、従来の半透明層12を設けた位相シフトマスクブランクであり、図4(b)は従来の半透明層12をパターン化して半透明パターン12aを形成した位相シフトマスクである。

【0008】この半透明層12としては、TaSi化合物(TaSiO、TaSiN、TaSiON)、Cr化合物(CrO、CrN、CrON)、酸化炭化ケイ素(SiCO)などがある。前記従来の半透明層であるTaSi化合物は、露光光であるエキシマレーザーや洗浄液であるRCA溶液等のアルカリ溶液に対しての充分な耐性を持っていない等の問題があった。

【0009】Cr化合物は、反応性ガスを用いて成膜する場合、Cr化合物膜の成膜時の光学特性(位相差、透過率)の再現性が悪く、更に目標光学特性値を達成するための領域が狭く制御性が悪い等の問題があった。

【0010】次に、酸化炭化ケイ素(SiCO)膜において透過率と位相差の光学特性を同時に満たすことは可能であるが、酸化炭化ケイ素膜成膜時に酸素を少量添加するだけで光学特性が大きく変化し、成膜時の光学特性再現性や制御性が悪い。さらに膜の屈折率が小さいので位相差を目標値まで達成するには膜厚を厚くする必要がある。従ってパターン形成時のドライエッチングが長くなり、加工性が悪くなる。さらにRCA溶液に対して容易に溶解してしまう等の問題があった。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のTaSiO膜、TaSiN膜、TaSiON膜は耐光性、薬品耐性で、CrO膜、CrN膜、CrON膜、SiCO膜は成膜時の光学特性再現性や制御性で、さらにSiCO膜は薬品耐性、加工性で問題があった。

【0012】本発明は以上のような問題点に着目してなされたもので、詳しくは、半透明層を構成している炭窒化珪素膜の膜中の窒素原子を制御することにより、所望の光学特性(位相差、透過率)が再現性良く得られるようにして、高精度なパターン形成が可能なハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びハーフトーン型位相シフトマスクを提供することを目的とする。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に於いて上記課題を解決するために、まず請求項1においては、透明基板上の半透明層が炭窒化珪素膜からなるハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、該炭窒化珪素膜の膜中に窒素原子が少なくとも20%以上含まれていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクとしたものである。

【0014】また、請求項2においては、透明基板上に炭窒化珪素膜からなる半透明層をパターン化してなるハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、該炭窒化珪素膜の膜中に窒素原子が20%以上含まれていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクとしたものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明をさらに詳細に説明する。図1は本発明の半透明層を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びそれを用いて作製されたハーフトーン型位相シフトマスクの説明図である。

【0016】本発明は、炭窒化珪素(SiCN)膜を半透明層として使用し、炭窒化珪素膜の膜中の窒素原子を制御することにより、所望の光学特性(位相差 $\phi$ 、透過率T)を再現性良く得ようとするものであり、その特性を以下に示す。まず、半透明層である炭窒化珪素膜の光学特性は位相差 $\phi$ ：180度、透過率T：5～15%を同時に満たす必要がある。

【0017】ここで、上記の光学特性(位相差 $\phi$ 、透過率T)と膜厚dを満足するためには、図2の斜線の範囲の屈折率nと消衰係数kを有する半透明層を形成してやればよい。図2のグラフの斜線部は、横軸に屈折率n、縦軸に消衰係数kを示したもので、透過率15%と透過率5%の2本の曲線の間に屈折率nと消衰係数kが入ると、その膜は位相差180度の時に、透過率5～15%の目標値を満たしていることを示している。

【0018】次に、SiC(炭化珪素)を主成分としたターゲットを用い、アルゴンガスと窒素ガスの混合ガスによる反応性スパッタにより透明基板上に炭窒化珪素膜を成膜することによってハーフトーン型位相シフトマスクブランクを得る。ここで、炭窒化珪素膜の膜中の窒素原子は得られた膜の透明性に影響を及ぼし、膜中の窒素原子の含有量が20%以下の場合248nmでの透過率が5%以下になり、透過率の変動幅が大きくなることが判明した。さらに、膜中の窒素原子の含有量が20%以上の炭窒化珪素膜では、膜中の窒素原子の含有量の変化に対して光学特性の変化は緩やかになる。このことは、窒素ガス流量が多少変化しても、光学特性の変化は緩やかで、光学特性の再現性や制御性が容易であることを示している。

【0019】次に、このハーフトーン型位相シフトマスクブランクに電子線レジストを塗布し、電子線レジスト

層を形成し、電子線描画、現像、ドライエッティング、レジスト剥離等の一連のバターニングプロセスを経てハーフトーン型位相シフトマスクを得る。さらに、炭窒化珪素膜の膜中の窒素原子含有量が20%以上になっているため、得られたハーフトーン型位相シフトマスクの酸溶液、アルカリ溶液及びRCA溶液に対し、充分な薬品耐性を示し、エキシマレーザーに対しても充分な耐性を有している。

【0020】

【実施例】以下、図1、図2及び図3を用いて、実施例により本発明を具体的に詳述する。尚、ここでの対象波長はKrFエキシマレーザの248nmとする。

【0021】まず、洗浄済みの合成石英ガラス基板(厚さ2.3mm、大きさ5インチ角)からなる透明基板1上に、RFマグネットロンスパッタ装置を用いて、チャンバー内にアルゴンガス及び窒素ガスを導入し、SiCを主成分としたターゲットを反応スパッタさせて炭窒化珪素膜からなる半透明層2を形成したハーフトーン型位相シフトマスクブランクを作製した(図1(a)参照)。

【0022】スパッタ時のアルゴンガスと窒素ガスのガス流量比を変えて成膜した炭窒化珪素膜の光学定数(屈折率n、消衰係数k)及びこれら光学定数から求められる膜厚、透過率の各特性値を図3に示す。ここで、実施例の一例を示すと、例えばスパッタガス流量比Ar/N2=14/1で成膜した炭窒化珪素膜の屈折率は2.45であるので、波長248nmの時に位相を反転するのに必要な膜厚は855オングストロームとなる。この時の透過率は7.0%となる。比較のためにアルゴンガスのみで成膜した膜の特性値も示す。

【0023】ここで、アルゴンガスと窒素ガスのガス流量比を変えて成膜した炭窒化珪素膜では窒素ガスの流量比をかなり大幅に変化させたにも係わらず、屈折率n:2.45～2.1、膜厚d:855～1127オングストローム、透過率T:7.0～14.4%と当初目標とした光学特性(位相差 $\phi$ :180度、透過率T:5～15%)を満たすことができた。このことは、炭窒化珪素膜の膜中の窒素原子含有量が少なくとも20%以上あれば上記光学特性を満たすことができることを示し、アルゴン/窒素流量比の広い範囲で光学特性を満たすことができる。以上の各種製造条件で得られた炭窒化珪素膜の光学定数を図2にプロットした結果いずれも斜線部内に入ることが確認できた。

【0024】次に、透明基板1上に炭窒化珪素膜からなる半透明層2を形成したハーフトーン型位相シフトマスクブランク上に電子線レジストをスピナーにより塗布し、電子線レジスト層3を形成し(図1(b)参照)、所定のパターンを電子線描画、現像して開口部4を有するレジストパターン3aを形成した(図1(c)参照)。

【0025】次に、レジストパターン3aが形成された

ハーフトーン型位相シフトマスクプランクをドライエッティングによりバターニングした。ドライエッティングの方法としては、通常のフッ素系ガスによるRIE（反応性イオンエッティング）装置を用いて行った。最後に、レジストパターン3aを剥離処理して、本発明の炭室化珪素膜からなる半透明パターン2aを有するハーフトーン型位相シフトマスクを得た（図1（d）参照）。

## 【0026】

【発明の効果】以上詳細に示したように、半透明層として膜中の窒素原子が少なくとも20%以上含まれている炭室化珪素膜にすることによって、

（1）単層の半透明層で位相差 $\Phi$ ：180度、透過率 $T$ ：5～15%の光学特性を満たすことができる。

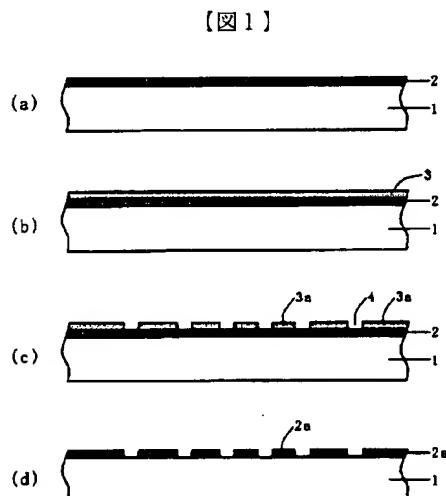
（2）上記光学特性を満たす範囲での屈折率 $n$ は2.1～2.5のものが得られ、膜厚：1000±200オングストロームに納めることができ、ハーフトーン型位相シフトマスクを作製する際のパターン加工精度が向上する。

（3）上記光学特性を満たす半透明層の成膜条件の制御性と再現性が容易になる。

（4）得られたハーフトーン型位相シフトマスクは酸溶液及びRCA溶液に対して充分な耐性を有し、エキシマレーザに対しても充分な耐光性を有する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】（a）本発明のハーフトーン型位相シフトマスク\*



【図1】

\* クプランクの構成を示す断面図である。

（b）～（c）本発明のハーフトーン型位相シフトマスクの製造工程を示す断面図である。

（d）本発明のハーフトーン型位相シフトマスクの構成を示す断面図である。

【図2】本発明のハーフトーン型位相シフトマスクプランク及びマスクに使用する半透明膜（炭室化珪素膜）の波長248nmにおける光学定数（屈折率 $n$ 、消衰係数 $k$ ）を示した説明図である。

【図3】スパッタ時のアルゴンガスと窒素ガスのガス流量比を変えて成膜した炭室化珪素膜の光学定数（屈折率 $n$ 、消衰係数 $k$ ）及びこれら光学定数から求められる膜厚 $d$ 、透過率 $T$ 及び膜中の窒素原子含有量の各特性値を示したものである。

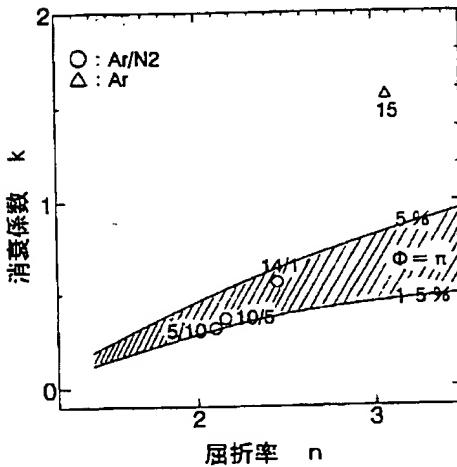
【図4】従来のハーフトーン型位相シフトマスクプランク及びハーフトーン型位相シフトマスクを示す断面図である。

## 【符号の説明】

- 1、11……透明基板
- 2、12……半透明層
- 2a、12a……半透明パターン
- 3……電子線レジスト層
- 3a……レジストパターン
- 4……開口部

20

【図2】



【図3】

ガス流量比 Ar/N <sub>2</sub>	屈折率 n	消衰係数 k	光学的限界 イグストローム	透過率T %	窒素原子 含有量%
15/0	3.08	1.582	596	0.5	
14/1	2.45	0.560	855	7.0	21.2
10/5	2.15	0.365	1,078	11.8	34.0
5/10	2.00	0.314	1,127	14.4	35.0

【図4】

